

BATTERY

Publication Number: 56-103864 (JP 56103864 A) , August 19, 1981

Inventors:

- EDA NOBUO
- IJIMA TAKASHI
- TOYOGUCHI YOSHINORI

Applicants

- MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 55-006208 (JP 806208) , January 21, 1980

International Class (IPC Edition 3):

- H01M-004/06
- H01M-004/62

JAPIO Class:

- 42.9 (ELECTRONICS--- Other)

JAPIO Keywords:

- R057 (FIBERS--- Non-woven Fabrics)

Abstract:

PURPOSE: To prevent any gas generation in a battery during aging, and thereby reduce the internal resistance by using a negative electrode made of a light metal, an organic electrolyte, and a manganese-dioxide positive-electrode which is added with an oxide of an alkaline earth metal.

CONSTITUTION: A battery is constituted by combining a negative electrode 4 made of a light metal such as lithium, an organic electrolyte which is prepared by dissolving lithium perchlorate in a mixture solvent of an equal amount of propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane, and a positive electrode 5 which is prepared by adding an oxide of an alkaline earth metal such as magnesium, calcium, strontium or barium to manganese dioxide. The ratios of magnesium oxide, strontium oxide, calcium oxide and barium oxide to dehydrated manganese dioxide are preferred

to be 1-5mol%, 1-3mol%, 1-3mol% and 0.5-3mol%, respectively. Consequently, the gas generation during aging at 60 deg.C is reduced, the internal resistance is decreased, and thereby the preservation performance can be increased. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: E, Section No. 81, Vol. 05, No. 176, Pg. 154, November 12, 1981)

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 783564

⑫ 特許公報(B2)

昭63-24301

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)5月20日

H 01 M 4/06

L-7239-5H

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電池

⑯ 特 願 昭55-6208

⑰ 公 開 昭56-103864

⑱ 出 願 昭55(1980)1月21日

⑲ 昭56(1981)8月19日

⑳ 発 明 者 江 田 信 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉑ 発 明 者 飯 島 孝 志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉒ 発 明 者 豊 口 吉 徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉓ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉔ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名
 ㉕ 審 査 官 鈴木 隆 盛
 ㉖ 参 考 文 献 特開 昭54-103515(JP, A)

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 軽金属を活物質とする負極と、有機電解質と、二酸化マンガンを活物質とする正極からなり、前記正極がアルカリ土類金属の酸化物を混合してなることを特徴とする電池。

2 アルカリ土類金属の酸化物が、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムよりなる群から選択される特許請求の範囲第1項記載の電池。

3 酸化マグネシウムの混合量が、脱水二酸化マンガンに対し1～5モル%である特許請求の範囲第2項記載の電池。

4 酸化カルシウムの混合量が、脱水二酸化マンガンに対し1～3モル%である特許請求の範囲第2項記載の電池。

5 酸化ストロンチウムの混合量が、脱水二酸化マンガンに対し1～3モル%である特許請求の範囲第2項記載の電池。

6 酸化バリウムの混合量が、脱水二酸化マンガンに対し0.5～3モル%である特許請求の範囲第2項記載の電池。

㉘ 発明の詳細な説明

本発明は、リチウムで代表される軽金属を活物質とする負極と有機電解質と二酸化マンガンを活物質とする正極を用いた電池の保存特性の改良を図るものであり、具体的には、正極活物質である

二酸化マンガんに予めアルカリ土類金属酸化物を混合したものをを用いることによって、保存中におけるガス発生にもとづく電池総高の増大、つまり大きな電池ふくれや電池内部抵抗の増大を抑制することを目的とする。

近年、携帯用電子機器の小型化、長寿命化が進み、その電源としての電池に対しても、小形軽量化、即ち高エネルギー密度化が要望されている。これに対応する電池として、有機電解質電池が注目されているが、二酸化マンガナーリチウム電池もこの中の一つである。

従来のこの種電池に用いられている二酸化マンガンとしては、電圧の高さの点からは結晶構造がγ相のものが望ましいが、含水しているためにこのままでは排水系であるリチウム電池には不適であり、他方、β相のものは貯蔵性に優れているが、電気化学的活性が低いため電圧も低くなるので、通常、含水している電解二酸化マンガンを空气中において300～450℃で熱処理して脱水し、結晶構造がγ・β～β相のものをを用いているのが現状である。

上記の熱処理した二酸化マンガンをカーボンブラックなどの導電材やフッ素樹脂などの結着剤とともに正極を構成して電池に組み込み、エージング、例えば60℃で3日間保存すると、ガスが発生して電池総高が大きく増大し、また電池内部抵抗

3

も増加するなど電池特性が悪化する。そして、そのまま電池を保存しておくと、電池総高の増大、つまり電池ふくれは60°C、3日間保存を境に減少していき、30日後にはほぼ製造直後の総高に戻るが、内部抵抗は増加の一途をたどり、性能の劣化は明らかとなってくるなどの欠点があった。

本発明者らは、上記の現象を検討した結果、次のことが判明した。

すなわち、リチウム-二酸化マンガン電池において、電解液には一般に過塩素酸リチウムを所定量溶解させた炭酸プロピレンを主体に、低沸点のエーテルなどを混合して用いている。このうち、炭酸プロピレンはエステルであり、微量の酸やアルカリにより分解しやすくガス発生を伴う。高温では特にこの傾向は著しい。一方、二酸化マンガンはイオン交換能を有し、水溶液中ではプロトンを放出し、液の酸性を強めることが知られている。リチウム電池に用いられる二酸化マンガンも高温で熱処理して脱水しているが、その表面には依然として水酸基を有している。この意味において、二酸化マンガンは酸触媒性を有しているといえる。また、電池に注入した電解液には、電池製造中の雰囲気からや正極合剤成分に吸着した水分などからの数十〜数百ppmの水分の浸入、滲出は避けられないのが現状である。

上記二酸化マンガンと、これら水分が保存中に接触し、表面水酸基からプロトンを放出して酸性となり、このために炭酸プロピレンを分解し、ガス発生をする一因となっている。また、上記の表面水酸基は二酸化マンガン自身の電位よりもより貴であり、電池内において集電体の材質の有する電気化学的触媒性とも相まって電解液を酸化分解・変質させる一因ともなっていることなどが分かった。

そこで本発明者らは、二酸化マンガンに固体塩基であるアルカリ土類金属酸化物を混合することにより、二酸化マンガンの表面水酸基に基づく固体酸性を中和し失活させると共に、この二酸化マンガンを用いて電池を構成すると開路電圧は従来より低くなり、電池内における酸化分解が生じる電位に達しなくなるためか、この電池を従来の様な60°Cで保存してもガス発生して電池ふくれが生じたり、内部抵抗が大きく増加したりする従来の欠点を解消できることを見出した。

4

以下本発明をその実施例により詳細に説明する。

二酸化マンガンを混合する固体塩基としてのアルカリ土類金属酸化物として、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムを選んだ。いずれもリチウムと同じように水分を嫌う（水分と反応する）物質である類似点をもっている。二酸化マンガンとしては、通常の電解二酸化マンガンを材料に用いた。電解二酸化マンガンは7相であり、通常5〜6重量%の水分を含有しているので、予め乾燥空気雰囲気中で400°Cにて8時間熱処理して脱水し、外気と遮断して除冷した。

この熱処理した二酸化マンガンを上記の酸化物を乾燥空気雰囲気下にそれぞれ0.5〜5.0モル%加え、充分混合して使用した。また、比較のため酸化物無混合の電解二酸化マンガンを同一条件にて熱処理して用いた。

上記の酸化物混合、無混合の二酸化マンガン正極活物質のそれぞれ100重量部に、アセチレンブラック3重量部およびフッ素樹脂結着剤5重量部を混合して正極合剤とし、80°C、30mmHgの減圧下で乾燥後第1図に示すような最大外径20mm、最大総高1.6の電池を構成した。

第1図において、1はステンレス鋼製のケース、2は同質の封口板、3は封口板の内面に溶着したグリッドであり、このグリッドに負極のリチウム4を圧着している。5は正極で、上記合剤の所定量をディスク状に成型、乾燥したものである。6はケース1の内面に溶着した集電体、7はポリプロピレン製不織布のセパレータ、8はポリプロピレン製不織布の保液材である。炭酸プロピレンと1、2-ジメトキシエタンの等容積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/lの濃度になるように溶解した電解液の所定量を注液後、ポリプロピレン製ガスケット9とともに封口した。

第2図に上記の電池の製造直後の開路電圧と、二酸化マンガンに対する酸化物の混合量との関係を示した。図中の符号a〜dはそれぞれ酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウム混合系であり、図中混合量〇に対応する点が比較例の無混合系である（以下の図でも同様である）。

第3図は上記の電池を60°Cで3日間保存後の電

5

池の総高変化を製造直後の総高との比較で示した。

なお、従来この種の電池は上記にも示した様に60℃3日保存後に総高変化、つまりふくれは最大であることから60℃3日後を基準に選んだ。

第4図は、電池性能を最も端的に示すと云われている内部抵抗値の60℃、30日保存後の値を示す。

第2図から、電池の開路電圧は上記の酸化物を混合していくと徐々に低下していき、それに伴って第3図に示す様に電池ふくれも減少していき大きく改善され、場合によっては製造直後の電池総高よりも僅かに小さくなることもある。第4図の60℃、30日保存、つまり電池性能の加速試験では混合剤と混合量により最適値があることも分かる。

なお、第2図において、酸化物混合系の電池の開路電圧が60〜240mV程度低下しているが、これは上にも述べた様に二酸化マンガンの表面の活性吸着種が混合量とともに失活していくことに対応していると考えられ、実際の放電条件下における放電電圧は0〜20mV程度低下するだけで、放電時間、放電容量には影響がなかった。

さて、二酸化マンガンを対する酸化物の最適混合量であるが、第3図、第4図より、酸化マグネシウム系では、保存後の内部抵抗は混合量約5モル%までの範囲でいずれも従来系より小さく良好となり、一方、電池ふくれも減少するが、最適には誤差範囲とも云える±0.01mmのふくれ範囲、即ち1〜5モル%が最良となる。

同様にして酸化カルシウムでは、内部抵抗からは約4モル%未満、電池ふくれからは1〜3モル%、つまり1〜3モル%が最良である。酸化ストロンチウムでは、内部抵抗から3モル%強まで、電池ふくれから1〜3モル%、つまり1〜3モル%が最良である。酸化バリウムでは、内部抵抗から3モル%強まで、電池ふくれから0.5〜3モル%、つまり0.3〜3モル%が最良である。

実施例では二酸化マンガんに、電解二酸化マンガンをを用いたが、本発明の主旨は固体酸性である二酸化マンガンの酸性を中和失活させ、かつ、表面の活性吸着種をつぶすことで電位を二酸化マンガ自体の真の電位まで下げて電解液に用いる有

6

機溶媒の酸化分解を阻止することにあるから、リチウム電池の材料として用いられるすべての二酸化マンガに適用できる。

また、実施例では負極にリチウムを用いたが、ナトリウムなどの軽金属でもよい。

実施例では、混合剤であるアルカリ土類金属酸化物の水酸化を防止するため、予め含水二酸化マンガンの脱水を行い、そのために外部加熱法を用いたが、マイクロ波照射による脱水法を用いてなる脱水二酸化マンガンは、外部加熱法にて処理した二酸化マンガより電気化学的に活性が高いのでこれにも適用できる。ただし、この場合は温度上昇が大きいので、上限温度を450℃にしておくことが必要である。

また、これらアルカリ土類金属酸化物を混合した二酸化マンガ正極活物質のなかで、酸化マグネシウムを2モル%混合したものを、乾燥空気雰囲気下で更に400℃にて5時間加熱したものをX線回折にて分析したが、固溶体は形成されていないことが分かった。また、これを用いて上記の実施例と全く同じ条件にて電池を製造したが、その特性は殆んど変わっていない。二酸化マンガは450℃以上に加熱すると、 $d-Mn_2O_3$ が生成して、電池性能は悪くなる。上記の400℃という温度は極端かもしれないが、本発明の主旨は二酸化マンガの表面に残っている固体酸として作用するところの表面水酸基を固体塩基であるアルカリ土類金属酸化物により反応、失活させることが効果をもたらすものであるから、本発明では正極ペレットを製造前に80℃にて予備乾燥しているように、温度をかけて反応を進めておくことも有利である。

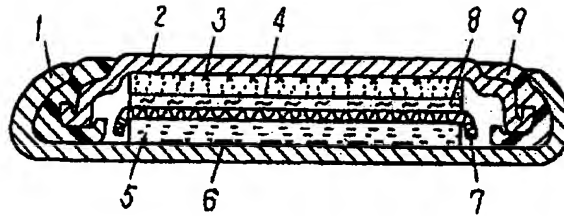
以上のように、本発明によれば、二酸化マンガを正極活物質とする有極電解質電池の保存特性を向上することができる。

図面の簡単な説明

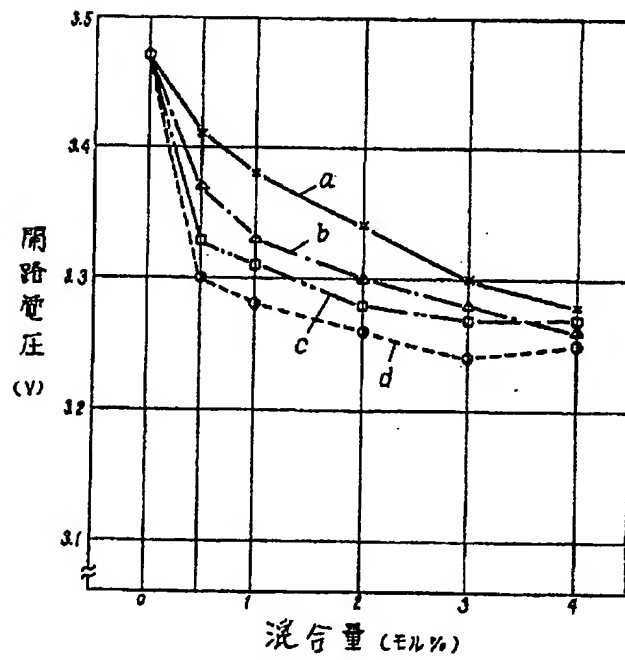
第1図は本発明の実施例に用いた電池の縦断面図、第2図は二酸化マンガに対する各種酸化物の混合量と電池の開路電圧との関係を示す図、第3図は酸化物の混合量と電池のふくれとの関係を示す図、第4図は酸化物の混合量と電池の内部抵抗との関係を示す。

4……負極、5……正極、7……セパレータ。

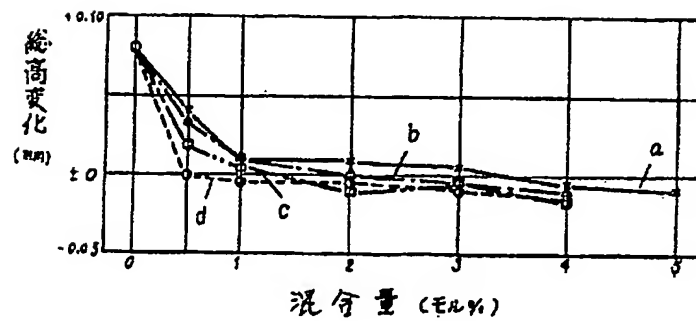
第1図



第2図



第3図



第4図

